N° D'ORDRE 11

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

PAR

HILMI BENEL

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL

1re THÈSE : **Recherches sur quelques propriétés optiques des cristaux de naphtalène.**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenue le 25 octobre 1940 devant la Commission d'examen :

Président ..... MM. TRUCHET,

Examinateurs ..... KASTLER,
ROUSSET.

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE
18, Rue du Peugue, 18

1940

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536523_0081

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

PAR

HILMI BENEL

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL

1re THÈSE : **Recherches sur quelques propriétés optiques des cristaux de naphtalène.**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenue le 25 octobre 1940 devant la Commission d'examen :

Président ..... MM. TRUCHET,

Examinateurs ..... KASTLER,
ROUSSET.

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE
18, Rue du Peugue, 18

1940

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	MERCIER	Physique générale.
Doyens honoraires.	DUPONT	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
	CHAINE	Anatomie comparée et Embryogénie.
Professeurs honoraires.	BOUNHIOL DAURE	Recteur de l'Académie de Caen.
	DEVAUX DUPONT PICART CHAINE	
Professeurs	TROUSSET	Mécanique rationnelle.
	MERCIER	Physique générale.
	FEYTAUD	Zoologie et Physiologie animale.
	DAGUIN	Géologie et minéralogie.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Physiologie végétale et chimie biologique.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
	TRUCHET	Chimie organique.
	QUELET	Chimie minérale et Chimie physique.
	BRUS	Chimie.
	BRELOT	Mathématiques générales.
	AVEL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	KASTLER	Physique expérimentale.
Maîtres de conférences honoraires	MANVILLE ARRIVAUT	
Maîtres de conférences	GLANGEAUD	Minéralogie.
	ROUSSET	Physique.
	DUFRENOY	Botanique.
	WEIL	Zoologie.
Maître de conférences-adjoint	DE PUYMALY	
Secrétaire	ARTIGUELONG	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE

A

MESSIEURS LES PROFESSEURS

A. KASTLER

ET

A. ROUSSET

Hommage de ma profonde gratitude.

Introduction

La connaissance de l'arrangement moléculaire à l'intérieur des cristaux de composés organiques, connaissance acquise par les travaux d'analyse aux rayons X, donne un nouvel intérêt aux études des diverses propriétés optiques de ces cristaux.

C'est ainsi qu'on trouve dans le travail de M. Pierre Chatelain[1] un bel exemple montrant l'utilité de confronter les études de structure aux rayons X avec des études des propriétés optiques. M. Chatelain avait choisi comme objet d'étude des cristaux de para-azoxyphénétol et de para-azoxyanisol.

Parmi les cristaux organiques dont la structure est bien connue à l'heure actuelle, il faut citer les carbures aromatiques, et parmi ceux-ci en particulier le naphtalène et l'anthracène qui ont été analysés aux rayons X par J. M. Robertson[2]. Il était donc intéressant d'étudier leurs propriétés optiques et de les confronter avec les données de structure.

En m'accueillant dans son laboratoire, M. Kastler m'avait proposé dans cet ordre d'idée une étude du spectre Raman des cristaux de naphtalène, et en particulier une étude systématique de la polarisation des raies Raman en fonction de l'orientation des cristaux et de la vibration excitatrice. C'est cette étude que je présente dans ce mémoire.

M. Rousset, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux, m'a signalé l'intérêt de compléter ce travail par une étude de la polarisation de fluorescence des cristaux de naphtalène. J'ai également procédé à cette étude dont la technique expérimentale est analogue à l'étude précédente.

1. Pierre Chatelain, Thèse de physique, Paris 1937.
2. J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.* A 142 (1933), pp. 674-688 et A 140 (1933), pp. 79-98.

C'est ce double travail que je présente comme thèse de doctorat.

Je n'aurais pu mener ce travail à bonne fin sans la collaboration constante de M. Raphaël Candel-Vila, docteur ès sciences et cristallographe. C'est lui qui a mis au point la méthode de préparation de cristaux de naphtalène et qui m'a taillé les spécimens qui m'ont servi. Je suis heureux de le remercier ici pour son aide amicale. J'exprime ma profonde gratitude à M. Kastler, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, et à son collègue M. Rousset, qui ont suivi ce travail avec un intérêt constant et qui ont mis à ma disposition les ressources de leurs laboratoires.

Structure des cristaux de naphtalène

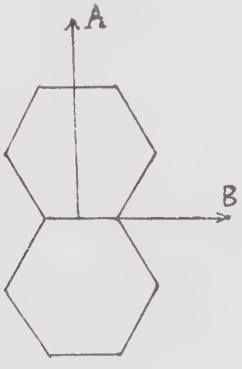
Le naphtalène $C_{10}H_8$ cristallise par solidification du liquide à 80° C en cristaux de densité D = 1,152 appartenant au système monoclinique.

J.-M. Robertson (*loc. cit.*) a analysé les cristaux aux rayons X et trouvé pour les dimensions de la maille élémentaire :

$$a = 8{,}29 \text{ Å} \qquad b = 5{,}97 \text{ Å} \qquad c = 8{,}68 \text{ Å}$$

Le plan de symétrie passe par les arêtes a et c et l'angle entre ces deux arêtes est $\beta = 122{,}7°$.

L'arête b est orientée suivant l'axe binaire.



Chaque maille contient deux molécules planes formée chacune de deux hexagones adjacents d'atomes de carbone. La distance entre deux atomes de carbone consécutifs est de 1,41 Å.

En choisissant un système de coordonnées trirectangle

formé par les arêtes a, b et un axe c' perpendiculaire au plan de base ab (001), on peut définir l'orientation de l'une des molécules par les cosinus directeurs de son grand axe A et de son petit axe B.

Les valeurs données par Robertson sont :

Pour le grand axe A.		Pour le petit axe B.	
$\chi = 115{,}3°$	$\cos \chi = -0{,}428$	$\chi = 71{,}2°$	$\cos \chi' = 0{,}323$
$\psi = 102{,}6°$	$\cos \psi = -0{,}219$	$\psi' = 28{,}8°$	$\cos \psi' = 0{,}876$
$\omega = 28{,}7°$	$\cos \omega = 0{,}877$	$\omega' = 69{,}1°$	$\cos \omega' = 0{,}357$

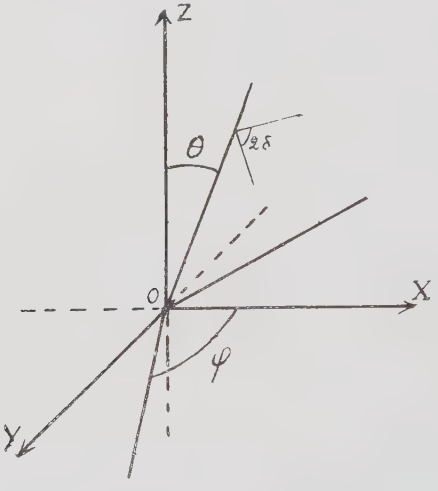
Le petit axe d'une molécule est donc voisin de l'axe binaire b, et le grand axe est voisin de la normale c' à la base (001).

Avec les données précédentes on calcule l'équation du plan moléculaire :

$$0{,}846\ x - 0{,}436\ y + 0{,}304\ z = 0$$

L'orientation du plan de la deuxième molécule de la maille s'obtient par réflexion dans le plan de symétrie :

$$0{,}846\ x + 0{,}436\ y + 0{,}304\ z = 0$$



Les deux plans moléculaires forment donc un dièdre (toit) dont l'arête est située dans le plan de symétrie et fait avec la normale c' à la base (001) un angle :

$$\theta = 20°$$

et par conséquent un angle de 13° avec l'axe cristallographique *c*. Le demi-angle du dièdre des deux plans moléculaires est $\delta = 64°$ et l'angle de la trace d'un des plans moléculaires dans le plan de base *ab* avec l'axe *a* est $\varphi = 62{,}7°$, donc peu différent de δ. Les deux molécules de la maille forment donc un dièdre très ouvert d'arête presque normale à la base *ab*. L'axe longitudinal A d'une molécule fait un angle de 14,2° avec la droite d'intersection des deux plans moléculaires.

La maille de l'anthracène, mesurée également par Robertson (*loc. cit.*) a les valeurs :

$$a = 8{,}58 \text{ Å} \qquad b = 6{,}02 \text{ Å} \qquad c = 11{,}18 \text{ Å} \qquad \beta = 125°$$

Elle est analogue à celle du naphtalène, mais l'axe *c* est environ 1 fois 1 /2 plus grand, la longueur de la molécule d'anthracène correspondant en effet à trois anneaux hexagonaux au lieu de deux.

On sait que le naphtalène commercial contient comme impureté de l'anthracène dont les molécules syncristallisent dans le réseau du naphtalène.

PREPARATION DE GROS MONOCRISTAUX DE NAPHTALENE

Les échantillons cristallins de naphtalène m'ayant servi ont été préparés par M. Raphaël Candel-Vila de la manière suivante :

On utilise comme matière première du naphtalène commercial en paillettes, et l'on prépare du naphtalène pur par sublimation lente. La purification est constatée en étudiant à la lumière de Wood la disparition de la fluorescence bleue visible, due à des impuretés, en particulier à de l'anthracène. Deux sublimations successives sont suffisantes pour débarrasser le naphtalène pratiquement de sa fluorescence visible.

La matière est ensuite placée dans des récipients en verre Pyrex ayant la forme de larges cylindres à fond plat (boîtes de Petri) et fondue dans une étuve. Pour éviter l'évaporation, le récipient est recouvert d'une feuille de mica. La couche

fondue a une épaisseur de 1 à 2 cm. On laisse ensuite refroidir très lentement la masse en maintenant, à l'aide d'un réchaud électrique placé au-dessus du récipient, un léger gradient de température qui empêche la solidification par la surface libre (celle-ci entraîne toujours un retrait dû à la diminution de volume pendant la solidification, et la masse perd alors son homogénéité). Grâce à cette précaution, la cristallisation commence au contact de la face plane inférieure et progresse lentement vers le haut. Après refroidissement complet, on sort la masse dont on isole avec précaution les portions homogènes. Cette dernière opération se fait entre polariseurs croisés. On distingue ainsi les parties monocristallines qui se présentent souvent en larges tablettes, de plusieurs cm^2 de surface, d'une biréfringence très élevée (planche I).

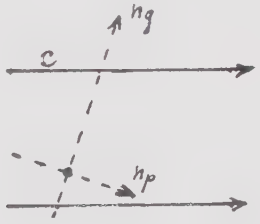
La face de base qui a cristallisé au contact de la face plane du récipient de verre est toujours la face cristalline *c* (001) qui correspond à la base de la maille élémentaire. On la reconnaît au clivage facile parallèlement à son plan. Il existe une autre direction de clivage parallèle à la face *a*(100). Au moment de la solidification ou lorsqu'on soumet la masse cristalline à un traitement mécanique ou thermique trop brutal, elle se fendille suivant cette deuxième direction de clivage. On repère facilement sur les tablettes monocristallines la direction de l'axe binaire à l'aide de la biréfringence en observant à travers ces tablettes une croix noire tracée sur fond blanc. On oriente les branches de la croix de manière que le dédoublement de l'une des branches s'annule. Cette branche est alors parallèle au plan de symétrie, et l'autre branche de la croix donne la direction de l'axe binaire.

M. Candel-Vila a essayé d'évaluer les *indices de réfraction principaux* en taillant divers prismes dans la masse. Mais les résultats obtenus sont très incertains, car il est difficile d'obtenir, en dehors des faces naturelles de clivage, de bonnes faces optiquement planes[1].

Par raison de symétrie l'un des indices principaux correspond à la direction de l'axe binaire. Il est voisin de $n_m = 1{,}7$ et est comme nous le verrons l'indice moyen. Les deux autres

1. M. Candel-Vila a dû interrompre malheureusement ses intéressants travaux avant d'avoir obtenu des résultats définitifs.

indices principaux correspondent à deux directions orthogonales situées dans le plan de symétrie. Pour obtenir ces directions on peut scier une lame à faces parallèles suivant le plan de symétrie et repérer entre polariseurs les lignes neutres de cette lame. L'une de ces lignes neutres fait avec la normale à la face naturelle c un angle voisin de 20° et correspond à l'indice le plus élevé n_g. Sa direction coïncide donc avec l'arête d'intersection des plans moléculaires. L'autre ligne neutre correspond au plus petit indice n_p. La mesure des indices n_p et n^g n'a pas encore été faite. Mais on peut s'assurer de leur ordre de grandeur respectif en examinant la réfraction conique.



A travers une lame cristalline parallèle à la face $c(001)$ on observe en effet un axe de réfraction conique situé dans le plan de symétrie et du côté opposé à la ligne neutre n_g. Cet axe fait dans l'air un angle d'environ 47° avec la normale à la face cristalline, ce qui correspond à un angle intérieur d'environ 25°, donc à un demi-angle :

$$V = 25 + 20 = 45°$$

entre les deux axes optiques du cristal.

L'indice suivant l'axe binaire est donc bien l'indice moyen n_m.

Ces résultats s'interprètent aisément lorsque l'on admet que la réfractivité d'une molécule aromatique est grande pour une direction de son plan et faible pour une direction normale à ce plan[1] et que la réfractivité du cristal se compose vecto-

1. Résultat bien connu pour la molecule de benzène. Voir p. ex. H. A. Stuart, Molekülstruktur, Julius Springer 1934, p. 224/225.

riellement à partir des réfractivités des deux molécules de la maille.

Le présent travail nécessitait la taille de parallélipipèdes monocristallins aussi grands que possible. J'ai utilisé successivement deux espèces de parallélipipèdes : dans les uns, que nous désignerons de première espèce, les trois paires de faces étaient formées par :

1° Une paire de faces parallèles à la face *c* (001) ;

2° Une paire de faces perpendiculaires à la face *c* et passant par l'axe binaire ;

3° Une paire de faces parallèles au plan de symétrie.

Les parallélépipèdes de deuxième espèce n'étaient formés que de faces artificielles taillées de façon que les trois directions orthogonales de leurs arêtes correspondent aux trois indices principaux du cristal. On commençait par scier les deux faces parallèles au plan de symétrie, et les deux autres paires de faces étaient taillées ensuite suivant les lignes neutres de la lame ainsi obtenue.

La taille des faces artificielles était obtenue soit par sciage, soit par usure du cristal sur du papier émeri. Ces opérations devaient se faire très doucement pour éviter le fendillement interne. Malgré toutes les précautions de légers clivages existaient dans tous les échantillons.

C'est ce défaut qui empêche l'obtention de gros échantillons homogènes.

Les parallélipipèdes de première espèce atteignaient des dimensions de 2 cm. d'arête.

Ceux de deuxième espèce, où la chute est plus importante, ne dépassaient pas les dimensions du cm^3.

Alors que les faces naturelles *c* sont de bonne qualité optique, les faces artificielles sont ternes et demandent à être polies pour être utilisables. Après bien des tâtonnements, la meilleure méthode de polissage nous a été indiquée par M. J. Lecomte. Elle consiste à polir doucement ces faces sur une peau de chamois, collée sur un support bien plat, en utilisant comme abrasif un peu d'oxyde de cérium humide. On obtient ainsi un beau poli bien luisant, mais alors que les faces naturelles du cristal sont stables, les faces polies artificiellement se ternissent de nouveau à l'air au bout de quelques minutes.

Pour les conserver, le cristal est enduit légèrement d'un peu d'huile de paraffine pure — saturée au préalable de naphtalène pour éviter la dissolutian du cristal — et immergé dans l'eau. Cette dernière précaution permet de conserver les cristaux qui, à l'air libre, s'évaporent assez vite.

Pour l'étude des raies Raman, j'ai utilisé des cristaux de naphtalène pur. Pour l'étude de la fluorescence on a mélangé 1 % d'anthracène pur au naphtalène sublimé et on a fondu le tout pour l'obtention des cristaux.

Polarisation de la Fluorescence des cristaux de Naphtalène

De remarquables études ont été publiées sur des cristaux aromatiques par K. S. Krishnan et P. K. Seshan[1]. Ces auteurs ont examiné l'absorption et la fluorescence des cristaux suivants : anthracène et chrysène contenant comme impureté du naphtacène, et chrysène pur. Ils obtenaient ces cristaux — dont la structure cristalline est analogue à celle du naphtalène — sous forme de lamelles minces parallèles au plan *c* (001) : le faisceau incident et la direction d'observation sont normaux à ce plan. Les plans moléculaires sont alors presque normaux au plan d'observation, le demi-angle du dièdre étant voisin de 60°. Dans ces conditions, les auteurs hindous ont observé une anisotropie d'absorption et de fluorescence très forte qui différencie l'axe binaire *b* de sa normale *a* dans le plan *c*(001). Cette anisotropie est conforme aux hypothèses suivantes :

1° Du vecteur lumineux incident seule la composante dans le plan moléculaire est absorbée et efficace pour exciter la fluorescence. La composante normale à ce plan est sans action.

2° La vibration de fluorescence est elle aussi couchée dans le plan de la molécule.

3° Les vibrations de fluorescence provenant de molécules différentes sont incohérentes. Leurs intensités s'ajoutent. Il en résulte que le facteur de dépolarisation de la fluorescence est donné par :

1. K. S. Krishnan, and P. K. Seshan, *Acta Physica Polonica*, 1936, vol. V, p. 289 et *Raman Jubilee Volume*, 1938, p. 487.

$$\rho = \frac{i}{I} = tg^2\alpha$$

α étant le demi-angle (aigu) du dièdre moléculaire.

4° Lorsque la fluorescence est due aux molécules de l'impureté, sa polarisation montre que les plans de ces molécules sont parallèles aux plans moléculaires de la substance principale.

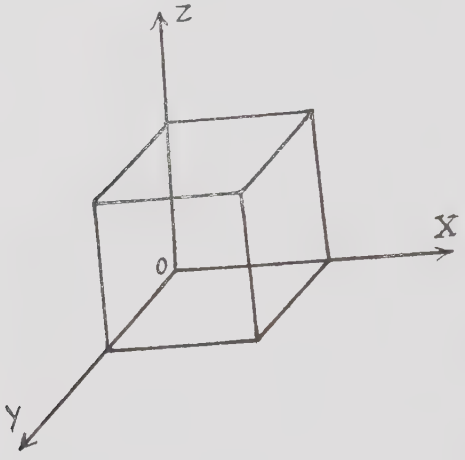
Mais dans les expériences que nous venons de résumer on se limitait à une observation longitudinale dans la direction du faisceau incident et normalement au plan $c(001)$ et par là on ne pouvait étudier que la projection de la vibration de fluorescence sur ce plan. On ne pouvait donc pas préciser comment varie la polarisabilité de la molécule à l'intérieur du plan moléculaire, et comparer ses valeurs suivant le grand axe et le petit axe de la molécule. Pour atteindre la vibration de fluorescence dans son ensemble, une étude du cristal suivant trois directions orthogonales de l'espace est nécessaire. Cette étude est possible avec les parallélipipèdes monocristallins de naphtalène qui sont à notre disposition, et nous l'avons entreprise.

La technique expérimentale est très simple :

Soit *oxyz* un trièdre trirectangle fixe dans l'espace. Le parallélipipède monocristallin à étudier est placé avec ses arêtes parallèles aux axes du trièdre. Le faisceau incident excitant la fluorescence est parallèle à l'axe *ox*. La source excitatrice est une lampe à mercure Philora haute pression en verre de Wood dont l'élément lumineux est parallèle à *oy*. Les longueurs d'onde efficaces sont alors surtout les radiations 3650-60 Å du spectre du mercure.

Pour obtenir à l'intérieur du cristal un faisceau exitateur à contour nettement limité suivant *oz* on forme à l'aide d'une lentille en quartz une première image de l'élément lumineux filiforme de la source sur un diaphragme rectangulaire allongé. Une deuxième lentille projette l'image du diaphragme à l'intérieur du cristal. L'ouverture des lentilles étant assez

faible (de l'ordre de F /5), le faisceau excitateur illumine à l'intérieur du cristal une tranche mince parallèle au plan *xoy*. En observant le cristal latéralement, suivant *oy*, on voit la fluorescence bleue vive de cette tranche tout le long du trajet du faisceau incident. Le reste du cristal est faiblement éclairé par une fluorescence due à la diffusion parasite du faisceau incident. Pour atténuer les réflexions parasites, le cristal est



plongé dans une cuve parallélipipédique en verre uviol remplie d'eau. Lorsqu'on veut éclairer le cristal en lumière polarisée, on intercale un polariseur sur le faisceau incident après la deuxième lentille : nicol ou prisme biréfringent de Wollaston en quartz. Dans ce dernier cas, le cristal est traversé par deux faisceaux excitateurs légèrement distants l'un de l'autre. Dans l'un, la vibration excitatrice est parallèle à *oz* [E_z] et dans l'autre à *oy* [E_y].

La lumière de fluorescence est photographiée suivant

l'axe *oy* sur plaque Superfulgur à l'aide d'un objectif photographique recouvert d'un verre légèrement jaune absorbant les radiations excitatrices diffusées par le cristal. Seule la lumière de fluorescence impressionne ainsi la plaque et dans ces conditions, l'emploi d'un analyseur spectral de cette lumière est superflu. Nous avons vérifié sur quelques spectrogrammes que toute lumière excitatrice est ainsi bien éliminée et qu'avec les temps de pose adoptés seules les bandes de fluorescence de l'anthracène impressionnent la plaque. En conséquence toutes les mesures de polarisation ont été faites avec un simple objectif photographique.

Pour mesurer la polarisation de la lumière de fluorescence, l'objectif photographique est précédé d'un biréfringent en spath donnant un dédoublement supérieur à celui du biréfringent situé sur le faisceau incident. On obtient ainsi sur la plaque deux images séparées du cristal (image *i* formée par la vibration de fluorescence parallèle à *ox* et image I formée par la vibration de fluorescence parallèle à *oz*), et chacune de ces images contient deux plages de noircissement [i_1 et I_1 dues au faisceau excitateur E_y, et i_2 et I_2 dues au faisceau excitateur E_z] (Planche II).

Les mesures de noircissement de ces quatre plages sont faites à l'aide du microphotomètre non enregistreur de Hilger à cellule photoélectrique.

L'étalonnage des plaques a été fait simplement en juxtaposant sur la même plaque — grâce à un châssis à glissière — cinq poses successives dont les temps de poses allaient en doublant de l'une à l'autre. Les temps de poses variaient de cinq secondes à quelques minutes. Sur un même graphique on trace pour chacune des plages les courbes caractéristiques en portant en ordonnée la densité optique, et en abscisse le logarithme de l'éclairement, c'est-à-dire ici du temps de pose. Les portions rectilignes des courbes sont sensiblement parallèles et leur distance horizontale respective donne la mesure du rapport des intensités correspondantes.

Le noircissement dû à la fluorescence parasite du cristal qui paraît entre les deux images du faisceau excitateur est assez important. Cette brillance parasite de l'ensemble du cristal, exagérée par les défauts d'homogénéité, est due :

1° à une diffusion de la lumière de fluorescence ;

2° à une fluorescence excitée en dehors du faisceau incident par les radiations diffusées le long de ce faisceau.

On doit l'évaluer afin de corriger les mesures de l'influence de cette fluorescence parasite. Cette correction importante limite beaucoup la précision des mesures ; la lumière parasite qui recouvre chaque plage est assez mal connue puisqu'elle est extrapolée assez grossièrement à partir de la lumière parasite mesurée dans l'intervalle entre les plages. Etant donné cette cause importante d'erreur, il est illusoire d'employer une méthode d'étalonnage plus longue et plus correcte qui éliminerait le coefficient de Schwarzschild.

On trouvera sur la planche II des reproductions de quelques photographies ayant servi aux mesures.

Nous verrons que, malgré la grossièreté des mesures, la connaissance de l'ordre de grandeur des rapports de polarisation est suffisante pour tirer des conclusions intéressantes.

L'étude photométrique des quatre plages d'un cliché permet d'évaluer les quatre rapports.

$$\rho_1 = \frac{i_1}{I_1} \qquad \rho_2 = \frac{i_2}{I_2} \qquad \pi_i = \frac{i_1}{i_2} \qquad \pi_I = \frac{I_1}{I_2}$$

Les deux premiers de ces rapports représentent des rapports de polarisation. On les appelle *facteurs de dépolarisation.* Les « degrés de polarisation » P peuvent être calculés à partir d'eux par la relation :

$$P = \frac{I - i}{I + i} = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}$$

Lorsque $P > 0$ ou $\rho < 1$, on dit que la polarisation est positive, elle est dite négative dans le cas contraire.

L'expérience montre que pour une orientation donnée du cristal on a toujours, aux erreurs d'expériences près, la relation :

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{I_1}{I_2}$$

La polarisation de la vibration de fluorescence est donc indépendante de l'orientation du vecteur excitateur (E_y ou E_z).

Les deux rapports π_1 et π_i sont donc aussi égaux et leur valeur commune indique *le rapport d'intensité de la fluorescence pour deux excitations différentes* (E_y et E_z). Nous les appellerons *rapports d'excitation.*

Pour faire une étude photométrique complète de la vibration de fluorescence dans l'espace, on donne successivement au cristal toutes les orientations possibles par rapport au trièdre de référence *oxyz*. En désignant par *a*, *b*, *c*, les trois arêtes du parallélipipède cristallin, on voit qu'il faut réaliser six orientations différentes qui sont résumées dans le tableau suivant :

Orientations n°	1	2	3	4	5	6
Arête parallèle à *x*	*a*	*a*	*b*	*b*	*c*	*c*
— — *y*	*b*	*c*	*c*	*a*	*a*	*b*
— — *z*	*c*	*b*	*a*	*c*	*b*	*a*

Sur chaque cliché on mesure deux fois le rapport $\frac{I^x}{I_z} = \frac{i}{I}$ une fois pour un vecteur excitateur parallèle à E_y $\left(\rho_1 = \frac{i_1}{I_1}\right)$ et une fois pour un vecteur excitateur parallèle à E_z $\left(\rho_2 = \frac{i_2}{I_2}\right)$ ce qui fournit en tout douze rapports de polarisation, soit quatre rapports pour chaque direction du vecteur excitateur. Parmi ces quatre rapports, deux sont évidemment inverses l'un de l'autre : en effet, lorsque le vecteur excitateur est dirigé vers l'observateur la rotation du cristal de $\frac{\pi}{2}$ autour de cette direction ne peut qu'inverser le rapport de polarisation. La mesure répétée de ce même rapport permet donc de contrôler les mesures et de se rendre compte de leur précision. Pour une excitation donnée il reste donc trois rapports distincts $\frac{I_a}{I_b}, \frac{I_b}{I_c}, \frac{I_c}{I_a}$ dont le produit doit être égal à l'unité. Comme nous l'avons déjà énoncé, nos mesures montrent que ces rapports sont sensiblement indépendants de la direction de la vibration excitatrice. Leur connaissance numérique

permet de déterminer les projections de la vibration de fluorescence suivant les trois arêtes du cristal. Le rapport de ces trois projections caractérise entièrement la vibration de fluorescence et montre que son orientation spatiale est indépendante de l'excitation : « le cristal ne se souvient pas de l'excitation ».

Mais de l'étude expérimentale on peut également tirer les trois rapports d'excitation :

$$\frac{E_a}{E_b}, \quad \frac{E_b}{E}, \quad \frac{E_c}{E_a}$$

Au cours des six orientations différentes du cristal, chacun de ces rapports d'excitation est également mesuré deux fois ; on retrouve des valeurs identiques aux erreurs d'expérience près.

Enfin, la confrontation de ces rapports montre que les rapports d'excitation $E_a : E_b : E_c$ sont identiques aux rapports de polarisation correspondants : $I_a : I_b : I_c$.

1° Nous avons d'abord étudié, sans faire de mesures, un parallélipipède de première espèce, taillé suivant la face *c* et les deux plans normaux à cette face (face *b* = plan de symétrie).

Désignons par *a*, *b* et *c'* les arêtes correspondantes :

a et *b* sont les arêtes cristallographiques, *b* étant l'axe binaire, et *c'* est la normale à la face cristallographique *c*(001). L'analyse de la vibration de fluorescence fournit les résultats suivants : *très grande intensité suivant l'axe b* (*axe binaire*), *intensité beaucoup plus faible suivant les deux autres axes a et c'*, *l'intensité* $I_{c'}$ *étant légèrement supérieure à l'intensité* I_a. *De même l'efficacité de la vibration excitatrice est maximum lorsque celle-ci est parallèle à l'axe binaire b.*

2° Nous avons ensuite étudié quantitativement un parallélipipède de deuxième espèce taillé suivant les axes des indices principaux du cristal. L'un de ces axes est l'axe binaire *b* du cristal, il correspond à l'indice moyen n_m. Les deux autres axes sont situés dans le plan de symétrie : l'axe *g* correspond au plus grand indice n_g. Il coïncide avec l'arête du dièdre des deux

plans moléculaires de la maille. Enfin, le troisième axe p correspond au plus petit indice n_p. Nous désignerons dans la suite ces trois arêtes par les lettres p-m-g des indices correspondants.

Le tableau suivant donne les résultats des mesures photométriques pour les six orientations différentes du cristal suivant le trièdre fixe $oxyz$.

	$x\ y\ z$	$\pi = \frac{E_y}{E_z}$	$\rho = \frac{I_x}{I_z}$
1°.....	$p\ m\ g$	$\pi_1 = \frac{E_m}{E_g} = 5 \pm 1$	$\rho_1 = \frac{I_p}{I_g} = 1{,}2 \pm 0{,}5$
2°.....	$p\ g\ m$	$\pi_2 = \frac{E_g}{E_m} = \frac{1}{6 \pm 1}$	$\rho_2 = \frac{I_p}{I_m} = \frac{1}{5 \pm 1}$
3°.....	$m\ g\ p$	$\pi_3 = \frac{E_g}{E_p} = \frac{1}{2 \pm 0{,}5}$	$\rho_3 = \frac{I_m}{I_p} = 3{,}5 \pm 1$
4°.....	$m\ p\ g$	$\pi_4 = \frac{E_p}{E_g} = 1{,}3 \pm 0{,}5$	$\rho_4 = \frac{I_m}{I_g} = 5 \pm 1$
5°.....	$g\ p\ m$	$\pi_5 = \frac{E_p}{E_m} = \frac{1}{4 \pm 1}$	$\rho_5 = \frac{I_g}{I_m} = \frac{1}{5{,}5 \pm 1}$
6°.....	$g\ m\ p$	$\pi_6 = \frac{E_m}{E_p} = 3{,}5 \pm 1$	$\rho_6 = \frac{I_g}{I_p} = \frac{1}{1{,}5 \pm 0{,}5}$

Rappelons que chacun de ces rapports est déjà la moyenne de deux mesures, chaque cliché comportant l'évaluation de quatre plages photométriques.

Les résultats pris deux à deux sont bien l'inverse l'un de l'autre et de plus, on voit que les rapports de polarisation sont égaux, aux erreurs d'expérience près, aux rapports d'excitation correspondants :

$$\left.\begin{aligned} \frac{I_m}{I_g} = \rho_4 = \frac{1}{\rho_5} &= 5{,}3 \\ \frac{E_m}{E_g} = \pi_1 = \frac{1}{\pi_2} &= 5{,}8 \end{aligned}\right\} \text{Moyennes} \quad 5{,}5$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{I_m}{I_p} = \rho_3 = \frac{1}{\rho_2} &= 4{,}2 \\ \frac{E_m}{E_p} = \pi_6 = \frac{1}{\pi_5} &= 3{,}8 \end{aligned}\right\} \quad 4$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{I_p}{I_g} = \rho_1 = \frac{1}{\rho_6} &= 1{,}3 \\ \frac{E_p}{E_g} = \pi_4 = \frac{1}{\pi_3} &= 1{,}7 \end{aligned}\right\} \quad 1{,}5$$

Enfin, l'on vérifie bien la relation :

$$\frac{I_m}{I_g} = \frac{I_m}{I_p} \times \frac{I_p}{I_g},$$

puisque $4 \times 1{,}5 = 6$ très voisin de 5,5.

Dans les limites de la précision expérimentale, nous pouvons donc adopter comme résultat final les rapports :

$$I_p/I_m/I_g = 3 : 12 : 2$$

On voit que le rapport :

$$\frac{I_m}{I_p} = 4$$

est sensiblement égal à

$$tg^2\delta = tg^2\ 64^\circ = 4{,}2$$

l'angle δ étant le demi-angle d'ouverture du dièdre des deux plans moléculaires. Ceci confirme le résultat de Krishnan et Seshan à savoir que *la vibration de fluorescence est couchée dans le plan de la molécule.*

Mais la connaissance complète des trois rapports va nous permettre de calculer les intensités de la vibration de fluorescence suivant les trois directions principales d'une molécule : grand axe A, petit axe B et normale N au plan moléculaire.

Rappelons, avant de faire ce calcul, *les hypothèses fondamentales relatives à la fluorescence moléculaire considérée comme une réémission de vibrations lumineuses incohérentes*[1] :

Les propriétés optiques de toute molécule dépourvue de pouvoir rotatoire peuvent être décrites par un « ellipsoïde de réfractivité », c'est-à-dire par la connaissance des directions des axes de cet ellipsoïde et des trois réfractivités principales α, β et γ suivant ces axes. Dans le cas d'une molécule aromatique plane (naphtalène ou anthracène), ces axes sont par raison de symétrie :

1° Le grand axe A de réfractivité α } situés dans le plan
2° Le petit axe B de réfractivité β } moléculaire
3° Et la normale au plan moléculaire de réfractivité γ.

Comme dans la fluorescence moléculaire, la configuration spatiale de la vibration émise est indépendante des conditions d'excitation (la molécule ne se souvient pas du mode d'excitation) l'amplitude du moment du rayonnement suivant chacun de ces axes est simplement proportionnelle à la réfractivité correspondante. Pour obtenir la vibration de fluorescence du cristal il suffira donc de projeter les trois moments moléculaires sur les axes d'observation liés au cristal (p, m, g) et d'additionner les intensités correspondantes à cause de l'incohérence des vibrations. Il est ici superflu de répéter ce calcul pour toutes les molécules de la maille puisque les deux molécules de la maille sont symétriques par rapport aux axes d'observation et fournissent par conséquent les mêmes projections.

Pour effectuer ce calcul, il faut connaître les cosinus direc-

1. A. Jablonski, *Acta Physica Polonica* 1936, vol. V, p. 280-282.

teurs des axes moléculaires par rapport au trièdre p, m, g lié au cristal. Ce trièdre se déduit du trièdre primitif a, b, c' par une rotation d'angle $\theta = 20°$ autour de l'axe binaire $b = m$. On en tire facilement les nouveaux cos directeurs et leurs carrés.

Tableau des carrés des cos directeurs des axes moléculaires dans le trièdre p-m-g.

Avec l'axe	p	m	g
Grand axe A	0,010	0,048	0,944
Petit axe B	0,180	0,767	0,053
Normale N	0,812	0,186	0

Les intensités de fluorescence sont données en fonction des réfractivités principales α, β, γ par les relations :

$$\begin{aligned} I_p &= 0{,}010\ \alpha^2 + 0{,}180\ \beta^2 + 0{,}812\ \gamma^2 \\ I_m &= 0{,}048\ \alpha^2 + 0{,}767\ \beta^2 + 0{,}186\ \gamma^2 \\ I_g &= 0{,}944\ \alpha^2 + 0{,}053\ \beta^2 \end{aligned}$$

et en utilisant le résultat expérimental :

$$I_p : I_m : I_g = 3 : 12 : 2,$$

on déduit de ces trois équations les rapports des réfractivités principales de la fluorescence :

$$\alpha^2 : \beta^2 : \gamma^2 = 0{,}08 : 1 : 0{,}015$$

On voit que la vibration de fluorescence prédomine suivant le petit axe B de la molécule. Suivant le grand axe, son intensité n'est que de l'ordre du 1 /10 de celle suivant le petit axe, et suivant la normale au plan moléculaire l'intensité de fluorescence n'est que de l'ordre de 1 /100, c'est-à-dire qu'elle peut être considérée comme nulle suivant cette direction, à la précision des mesures près. *La vibration de fluorescence est donc bien couchée dans le plan moléculaire, mais elle n'y est*

nullement isotrope, son intensité étant beaucoup plus importante suivant le petit axe que suivant le grand axe de la molécule[1].

Il nous reste à justifier encore théoriquement l'identité constatée entre les rapports de polarisation et les rapports d'excitation. Pour cela nous admettons que la molécule est équivalente à trois oscillateurs linéaires orthogonaux orientés suivant ses axes de symétrie et incohérents entre eux.

L'intensité d'excitation d'une molécule due à la vibration E_p dépendra de la projection du vecteur excitateur sur chacun de ces trois oscillateurs.

L'amplitude du moment électrique excité par chacune de ces composantes sera proportionnelle à la réfractivité attachée à l'axe moléculaire correspondant, et l'intensité totale d'excitation sera égale à la somme des trois intensités partielles excitées suivant les axes de réfractivité.

D'où les trois équations qui expriment l'intensité ou l'énergie d'excitation pour des vecteurs excitateurs orientés respectivement suivant les arêtes cristallines, p, m, g.

$$\begin{aligned} E_p &= 0{,}010\ \alpha^2 + 0{,}180\ \beta^2 + 0{,}812\ \gamma^2 \\ E_m &= 0{,}048\ \alpha^2 + 0{,}767\ \beta^2 + 0{,}186\ \gamma^2 \\ E_g &= 0{,}944\ \alpha^2 + 0{,}053\ \beta^2 \end{aligned}$$

Elles sont identiques aux équations qui expriment les intensités de la vibration de fluorescence réémise suivant les trois axes p, m, g.

La vérification expérimentale de cette identité montre que les oscillateurs d'absorption se confondent en direction et en force respective avec les oscillateurs d'émission.

L'indépendance de la polarisation de fluorescence des conditions d'émission montre d'autre part que chaque oscillateur ne consomme pas son énergie individuelle d'excitation, mais que celle-ci par suite des nombreux chocs subis par la molécule entre les deux actes se redistribue entre les divers oscillateurs d'une manière toujours pareille.

1. Nous faisons l'hypothèse que les molécules d'anthracène sont orientées à l'intérieur du réseau comme celles de naphtalène.

Etude du spectre Raman du Naphtalène

Nos recherches sur l'effet Raman du naphtalène ont eu un double but :

1° Une détermination aussi complète et précise que possible de toutes les fréquences Raman du naphtalène à l'état fondu et à l'état cristallisé.

2° Une évaluation de l'état de polarisation des principales raies pour le corps fondu et pour le cristal. Nous avons envisagé pour cela toutes les orientations possibles du cristal et de la vibration incidente par rapport à la direction d'observation.

On sait que l'effet Raman que le physicien hindou Raman a découvert en 1928, constitue un phénomène secondaire de la diffusion moléculaire. La lumière diffusée par tout milieu matériel contient, à côté des raies excitatrices diffusées sans changement de longueur d'onde, des raies secondaires dont la différence de fréquence par rapport à celle de la lumière incidente est caractéristique des molécules diffusantes. En ce qui concerne les généralités sur cet effet, nous renvoyons aux traités spéciaux[1].

Comme source de radiations, nous avons utilisé l'arc au mercure et en particulier les raies excitatrices bleu-indigo (4358 Å) et violette (4047 Å) de cet arc. Afin de faire prévaloir l'excitation par la raie bleue, nous avons filtré la lumière incidente à travers une solution de nitrite de sodium qui affaiblit la raie violette. Pour renforcer au contraire la raie violette par rapport à la raie bleue, nous avons utilisé un verre violet Schott associé à une solution d'esculine. Cette dernière avait pour effet de supprimer les raies ultraviolettes de l'arc au mercure et le résidu de fluorescence qu'elles excitaient dans le cristal.

1. J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière.* Appendice; — K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal Raman Effekt,* I et II; — P. Daure, *Introduction à l'Etude de l'Effet Raman.*

Pour l'obtention du spectre Raman à l'état solide, nous avons utilisé un gros monocristal de première espèce, plongé dans une cuve à eau. Son axe binaire était vertical. Il était éclairé normalement à la face cristalline $c(001)$ et le spectre de diffusion était photographié à angle droit à travers la face taillée perpendiculairement à l'axe cristallographique a. Nous avons utilisé un spectrographe à grande dispersion : trois grands prismes en flint léger et un objectif de chambre de 120 cm. de distance focale qui donnent une dispersion moyenne de 9,3 Å au mm. ou 43,5 cm^{-1} au mm. entre 4358 et 4916Å. Cela permettait de pointer les raies avec une précision de 2 à 3 cm^{-1}. Sa luminosité était évidemment faible, et les poses duraient plusieurs jours.

Raies Raman du Naphtaline-Cristal

Fréquence en nombre d'ondes au cm.	Intensité	Nombre d'excitations distinctes observées et raies excitatrices correspondantes
393 cm-1	F	1 (4358 Å)
508	TF	3 (4358, 4347 Å et 4358 Å antistokes)
726	f	1 (4358 Å)
763	TF	4 (4046, 4078, 4358, 4347 Å)
786	f	1 (4358 Å)
940	tf	1 (4358 Å)
952	f	1 —
980	tf	1
1024	TF	3 (4046, 4358 et 4347 Å)
1147	F	2 (4046 et 4358 Å)
1168	M	2 — —
1244	M	2 — —
1382	TTF	5 (4046, 4078, 4358, 4347, 4339 Å)
1446	f	1 (4358 Å)
1463	M	2 (4046 et 4358 Å)
1577	TF	3 (4046, 4358 et 4347 Å)
1596 (?)	ttf	1 (4358 Å)
1630	M	2 (4046 et 4358 Å)
3055	F	3 (4046, 4078, 4358 Å)

TF ..... très forte
F ..... forte
M ..... moyenne
f ..... faible
tf..... très faible
? ..... douteuse

Sur les clichés qui avaient été exposés pendant six jours, nous avons pu pointer une quarantaine de raies. Mais après avoir tenu compte des raies très faibles de l'arc à mercure et des excitations multiples, nous n'avons retenu que dix-neuf raies Raman distinctes. La mesure des fréquences des plus fortes d'entre elles a pu être répétée sur plusieurs raies excitatrices.

Les mesures les plus récentes qui avaient été effectuées antérieurement sur le naphtalène solide, sont celles de R. Ananthakrishnan et de E. Canals et P. Peyrot[1].

Raies Raman du naphtalène solide.

Ananthakrishnan (1937)	*Canals et Peyrot* (1938)	*Benel* (1940)
	404	393 M
511 (3)	518 (M)	508 TF
	702 f	
	743 tf	726 f
764 (5)	764 F	763 TF
		786 f
		940 tf
		952 f
		980 tf
1019 (5)	1018 F	1024 TF
	1108 tf	
1144 (3)	1144 F	1147 F
1168 (1)		1168 M
	1205 f	
1240 (2)	1243 f	1244 M
1280 (0,5)	1285 M	
1328 (0)	1322 F	
1379 (15)	1381 TF	1382 TTF
1440 (1)	1436 M	1446 f
1460 (5)	1462 (F)	1463 F
	1526 M	
1573 (7)	1576 F	1577 TF
		1596 tf
1623 (0,5)	1626 f	1630 M
	2980 tf	
3001 (1)	3007 tf	
3030 (0)	3030 tf	
3054 (12)	3058 f	3055 f
	3244 F	

1. R. Ananthakrishnan, *Proc. Indian, Acad. of Sciences*, V (1937), p. 200; — E. Canals et P. Peyrot, *C. R. Acad. Sc.*, 206 (1938), p. 1179,

La confrontation de ces résultats montre qu'il y a accord pour les raies les plus intenses : 508, 763, 1024, 1147, 1244, 1382, 1446, 1463, 1577, 1630 et 3055 cm^{-1}. Nous avons confirmé l'existence de la raie 1168 cm^{-1} mesurée par Ananthakrishnan, mais mise en doute par Canals et Peyrot. Mais après un examen critique de toutes les différences de fréquence, nous avons dû éliminer une douzaine de raies annoncées par Canals et Peyrot. Ces raies paraissent bien sur nos clichés, mais ce sont des fréquences bien connues, excitées par les raies faibles de l'arc au mercure :

Ainsi,

la raie marquée par C. et P.	n'est autre que la raie :	excitée par la longueur d'onde de l'arc au mercure		
702 cm^{-1}	763 cm^{-1}	4347 Å	au lieu de	4358 Å
1108	1168	4347	—	—
1285	1382	4339	—	—
1322	1382	4347	—	—
1526	1577	4347	—	—
3007	3055	4347	—	—
3244	3055	4078	—	4046

La raie 3030 cm^{-1} n'existe pas, elle est simulée par une raie faible de l'arc au mercure (5022 Å). De même, nous n'avons pas trouvé trace sur nos spectrogrammes des raies 404, 743, 1205 et 2980 cm^{-1} indiqués par Canals et Peyrot.

Par contre, nous avons trouvé des raies nouvelles qui ne figurent pas dans les mesures antérieures et qui sont :

393 726 786 940 952 980 et 1596 cm^{-1}

excitées par Hg 4358 Å.

Toutes ces raies sont faibles sauf la première, qui est une raie intense, mais qui a dû échapper aux auteurs travaillant sur les poudres cristallines à cause de sa proximité de la raie excitatrice.

Nous avons pu déceler la raie 508 cm^{-1} comme raie positive antistokes.

Sur un cliché de *naphtalène fondu* de quatre jours de pose,

nous avons retrouvé la plupart des raies intenses, et nous avons mesuré leurs fréquences :

Raies du naphtalène fondu

393 (M) 515 (F) 763 (F) 1028 (F) 1147 (M) 1245 (M)
1382 (TF) 1460 (M) 1577 (M)

Le cliché n'était pas assez posé pour faire apparaître les raies faibles. Les raies du liquide sont plus diffuses que celles du cristal. En général, elles ont les mêmes fréquences, cependant les deux raies 515 et 1028 cm^{-1} ont des fréquences un peu plus élevées dans le liquide.

Les raies communes au cristal et au liquide appartiennent nécessairement à la molécule du naphtalène et non au réseau. Il en est ainsi de toutes les raies intenses.

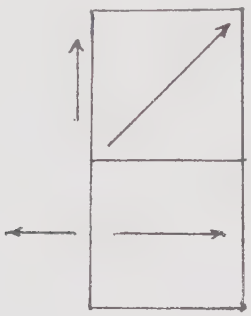
Pour élucider la symétrie des oscillations moléculaires correspondantes, nous avons fait une étude de la polarisation des raies intenses à l'état liquide. Voici les résultats de cette étude qui a porté sur six raies :

	515	763	1028	1382	1460	1577 cm^{-1}
ρ :	0,47	0,23	0,28	0,38	0,39	0,85

La lumière incidente est naturelle. L'état de polarisation de la raie est évalué à angle droit du faisceau incident à travers un biréfringent, selon la technique exposée par J. Cabannes et A. Rousset[1]. Pour éviter un affaiblissement inégal par les prismes des 2 images formées sur la fente du spectrographe, celle-ci est couverte de deux lamelles demi-onde en mica, juxtaposées. La vibration verticale traverse une lamelle dont les lignes neutres sont à 45° et est transformée en vibration horizontale. La vibration horizontale traverse l'autre lamelle parallèlement à une ligne neutre et n'est pas modifiée. Ce dispositif assure aux deux vibrations le même affaiblisse-

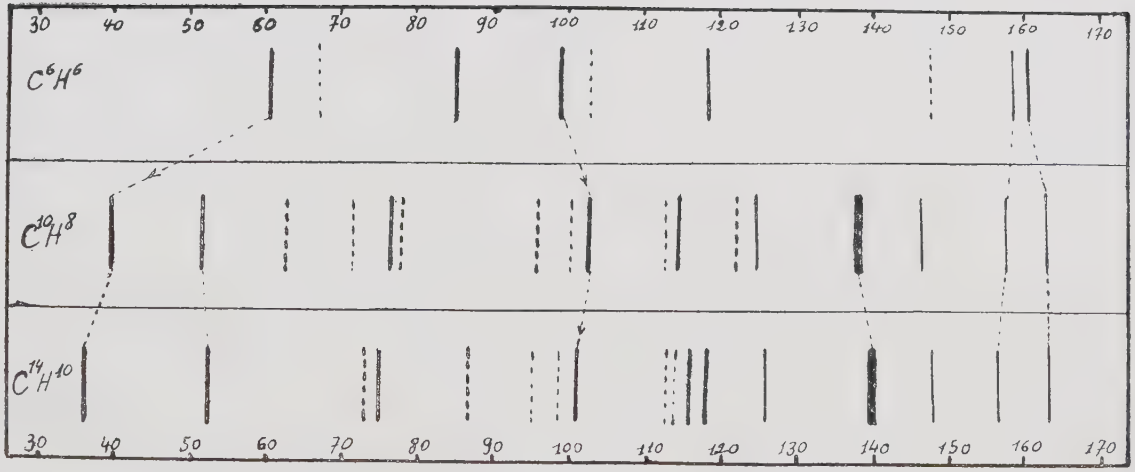
1. J. Cabannes et A. Rousset, *Ann. de Physique*, 19 (1935), p. 229.

ment par réflexion. Les deux vibrations rendues ainsi identiques et horizontales subissent ensuite les mêmes pertes par réflexion sur les faces des prismes et ces pertes sont minima.



Le facteur de dépolarisation est évalué sur le cliché. Une seule raie (1577) est nettement dépolarisée. Les raies (763) et (1028) sont très fortement polarisées, ainsi que la raie (1382), la plus intense. La polarisation des raies (515) et (1460) est assez faible, mais encore beaucoup trop forte pour qu'on puisse les assimiler à des raies dépolarisées.

Des six raies les plus intenses du naphtalène, une seule est donc dépolarisée. Pour le benzène au contraire (voir Kohlrausch, II p. 159,) des six raies les plus intenses comprises dans le même domaine de fréquences cinq sont dépolarisées, une seule est polarisée. Or, on sait que les raies Raman polarisées correspondent aux vibrations moléculaires qui conservent tous les éléments de symétrie de la molécule au repos, tandis que les raies dépolarisées correspondent aux vibrations antisymétriques et dégénérées. Contrairement à ce qui se passe dans le benzène, la plupart des vibrations de la molécule de naphtalène, qui sont actives dans l'effet Raman, conservent donc les éléments de symétrie de la molécule au repos. Ceci est dû évidemment au fait que la molécule de naphtalène est beaucoup plus pauvre en éléments de symétrie que la molécule de benzène.



Comparaison des spectres Raman et infrarouges du benzène, du naphtalène et de l'anthracène dans le domaine 300 à 1700 cm^{-1}.

Raies Raman en traits pleins, raies infrarouges en pointillé.

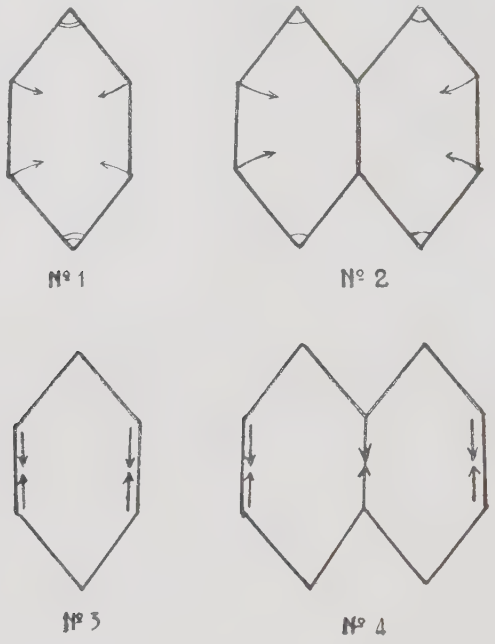
Sur la figure ci-jointe, nous avons juxtaposé les spectres Raman schématiques du benzène, du naphtalène et de l'anthracène, pour le domaine de fréquence compris entre 350 et 1650 cm^{-1}. Les raies Raman sont marquées en trait plein. Nous avons complété le tableau en y insérant en pointillé les fréquences de vibration actives dans l'absorption infrarouge[1].

Ce tableau suggère certains rapprochements. La forte raie voisine de 1400 cm^{-1} qui fait défaut dans le benzène, semble caractéristique des molécules à plusieurs noyaux aromatiques soudés entre eux. La forte vibration symétrique du benzène 993 cm^{-1} semble avoir son équivalent dans les raies fortes 1028 du naphtalène et 1007 de l'anthracène, mais dans ces deux dernières molécules, la forme exacte de la vibration reste à établir. La raie 606 cm^{-1} du benzène, dépolarisée, est essentiellement une vibration de type δ qui affecte les deux angles de valence opposés de l'hexagone (n° 1). La vibration équivalente dans le naphtalène (n° 2) doit avoir une fréquence divisée par $\sqrt{2}$ environ puisqu'ici les carbones communs aux deux noyaux restent fixes. On pourrait l'identifier alors avec la raie 393 cm^{-1} qui devra être polarisée.

La raie 850 du benzène est attribuée à une vibration qui gauchit le noyau benzénique. Deux vibrations de gauchissement de ce genre (à axe vertical et à axe horizontal) sont à prévoir dans le naphtalène et doivent donner des raies Raman dépolarisées. Mais les raies Raman intenses du naphtalène de cette région (510 et 763 cm^{-1}) ne peuvent s'interpréter ainsi, car elles sont polarisées. Des raies 1584 et 1606 du benzène on est tenté de rapprocher les couples 1577-1630 du naphtalène et 1558-1631 de l'anthracène. La raie 1584 du benzène est essentiellement une vibration de valence (n° 3) affectant deux liaisons opposées du noyau. Les vibrations correspondantes des deux autres carbures (n° 4) doivent avoir des fré-

1. Les données pour le benzène sont extraites de : Kohlrausch, *Smekal Raman Effekt II*, p. 160-161. Celles concernant l'anthracène ont été puisées dans un travail de Manzoni Ansidei [*Rendiconti Accad. Lincei*, 24 (1936), p. 368]. Les fréquences infra-rouges du naphtalène sont extraites d'un mémoire de J. Lecomte [*Journal de Physique*, 10 (1939), p. 423].

quences voisines, mais les raies Raman correspondantes doivent être polarisées, ce qui n'est pas le cas de la raie 1577 du naphtalène qui doit correspondre à une vibration antisy-



métrique. Le problème des vibrations de la molécule du naphtalène et de l'attribution des fréquences observées reste presque entièrement à résoudre.

POLARISATION DES RAIES RAMAN DU NAPHTALENE CRISTAL

Bien que le problème des oscillations fondamentales de la molécule de naphtalène ne soit pas résolu et qu'il soit impossible, pour le moment, de prévoir l'état de polarisation des raies Raman dans le cristal en fonction de l'orientation des molécules, il nous a semblé qu'une étude systématique des états de polarisation des raies Raman du naphtalène-cristal était utile pour recueillir un ensemble de données qui aiderait

à résoudre ce problème. Pour cette étude, nous avons également utilisé des cristaux des deux espèces. Comme dans l'étude de la fluorescence l'orientation du cristal est définie par rapport à un trièdre fixe *oxyz* (se reporter à la page 11). Le faisceau incident est parallèle à *ox* et l'on observe le spectre Raman parallèlement à *oy*. Un nicol est placé sur le faisceau incident pour polariser la vibration excitatrice qui peut être dirigée soit verticalement suivant *oz*, soit horizontalement suivant *oy*. Des plages photométriques de spectre continu (lampe à incandescence alimentée par une batterie d'accumulateurs) ont été imprimées sur chaque plaque pour pouvoir évaluer le cas échéant l'ordre de grandeur des facteurs de dépolarisation. La graduation a été faite par variation du temps de pose.

1° **Etude d'un cristal de première espèce.**

Nous avons d'abord photographié le spectrogramme d'un cristal de première espèce dans les conditions suivantes : l'axe binaire *b* du cristal est parallèle à *oz* ainsi que la vibration excitatrice. La face cristallographique *c* est normale au faisceau incident. Dans ces conditions l'observation a lieu parallèlement à l'axe cristallographique *a*. J. Cabannes[1] a montré que dans ce cas, si un cristal possède à la fois un axe binaire et un plan de symétrie, on peut, au point de vue de la polarisation, classer les raies dans les deux groupes ci-dessous :

a) Les raies correspondant aux oscillations symétriques par rapport aux éléments de symétrie du cristal, qui donnent un facteur de dépolarisation nul :

$$\rho = \frac{I_x}{I_z} = 0 \qquad I_x = 0$$

b) Les raies correspondant aux oscillations antisymétriques qui donnent un facteur de dépolarisation infini :

$$\rho = \frac{I_x}{I_z} = \infty \qquad I_z = 0$$

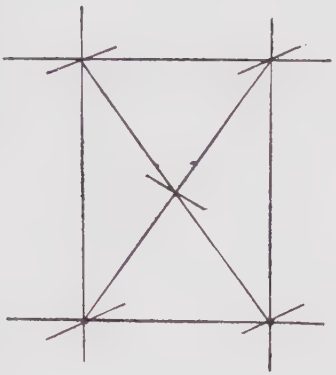
1. C. R., 194 (1932), p. 2134.

L'examen de nos clichés (Pl. III, n° 4) montre que ces règles ne sont pas satisfaites dans le spectre Raman du cristal de naphtalène. Les raies les plus intenses (508, 763, 1024, 1382 et 1577 cm^{-1}) possèdent certainement des composantes dans les deux spectres (I_x et I_z). Pour la raie 1024 cm^{-1} en particulier les deux composantes sont d'intensité comparable : I_z prédomine pour 763 et 1577 cm^{-1}, I_x pour 508 et 1382 cm^{-1}, mais on peut certainement affirmer que l'autre composante est non nulle. Nous donnons à titre indicatif, l'ordre de grandeur des facteurs de dépolarisation :

Fréquence :	393	508	763	1024	1147	1382	1463	1577
ρ :	∞	1,4	0,6	1,05	∞	1,4	∞	0,6

Ainsi seules les raies 393, 1147 et 1463 cm^{-1} sont très fortement polarisées et appartiennent au groupe b ($I_x > I_z$).

Pourquoi les règles de Cabannes sont-elles en défaut ? Ces règles se rapportent à des vibrations du « réseau ». Or, dans les cristaux organiques la molécule conserve son individualité, nous avons vu d'ailleurs que les raies Raman du liquide se conservent dans le cristal et appartiennent à la molécule. Or, la maille cristalline élémentaire contient deux molécules et pour qu'on puisse parler d'une vibration du réseau il faudrait évidemment que les deux molécules d'une maille exécutent des vibrations synchrones, donc soient excitées simultanément par le même processus élémentaire. D'autre part, l'absorption d'un quantum d'énergie ne provoque que l'excitation d'une seule molécule. Il y a là sans doute une difficulté générale qui tient à l'antagonisme entre le point de vue ondulatoire et quantique. Elle est peut-être fictive, mais elle mérite d'être signalée. Mais dans le cas spécial du naphtalène, on voit une autre raison qui explique que les règles de Cabannes ne soient pas satisfaites : le plan de symétrie n'existe qu'à l'échelle macroscopique, il n'appartient pas à la maille élémentaire. Les molécules possédant les deux orientations symétriques ne sont pas deux à deux symétriques : dans un



plan réticulaire parallèle à la face *c* les uns occupent les nœuds d'un réseau à deux dimensions, et les autres les centres des faces. Le cas du naphtalène ne permet donc ni de confirmer, ni d'infirmer la validité des règles de Cabannes.

2° Etude d'un cristal de deuxième espèce sous toutes les orientations possibles.

Nous avons étudié un cristal dont les arêtes sont taillées parallèlement aux axes des indices de réfraction principaux *p-m-g* en lui donnant, ainsi qu'à la vibration incidente, toutes les orientations possibles par rapport au trièdre de référence *oxyz*. Comme pour l'étude de la fluorescence, il y a douze cas possibles, six pour une excitation parallèle à *oy* et six pour une excitation parallèle à *oz*. Cette étude a pris beaucoup de temps, car elle nous obligeait à prendre une douzaine de clichés dont chacun demandait une durée de pose de huit à dix jours.

Parmi les douze cas possibles, ceux qui correspondent à une excitation E_y parallèle à la direction d'observation, forment, comme dans l'étude de la fluorescence, des couples d'inverses : la rotation du cristal de $\frac{\pi}{2}$ autour de *oy* inverse les rapports de polarisation. Nous avons vérifié chaque fois cette réciprocité.

Mais contrairement à ce qui se passait pour la fluorescence, les rapports observés dépendent ici, pour chaque raie Raman, essentiellement de la direction du vecteur excitateur. Il y a donc neuf cas distincts. Nous ne donnons qu'une évaluation qualitative des rapports de polarisation, car les résultats des mesures restent imprécis : D'une part, pour les raies faibles, le phénomène de sous-exposition exagère le rapport des deux composantes. D'autre part, on est gêné par un fond continu d'inégale intensité dans les deux images. Pour atténuer ce fond, nous avons d'abord supprimé la fluorescence par des filtres appropriés. Mais malgré cela le fond continu persiste. Il est dû sans doute en partie à de l'effet Rayleigh excité par le fond continu de l'arc au mercure. Or on sait que l'effet Rayleigh dans les cristaux est faible et qu'il doit satisfaire d'ailleurs à la règle de réciprocité citée plus haut. Il n'en est pas ainsi sur les clichés : lorsque le vecteur excitateur est parallèle à la direction d'observation, le fond continu est toujours plus intense dans l'image I_x que dans l'image I_z et une rotation du cristal de $\frac{\pi}{2}$ autour de *oy* n'inverse pas les intensités. Cette particularité est caractéristique, comme on sait, de la diffusion par des particules dont les dimensions ne sont pas négligeables par rapport à la longueur d'onde de la lumière (effet Mie). En conclusion, ce sont des inclusions ou inhomogénéités du cristal qui sont responsables du fond continu.

L'ensemble des résultats est donné sous forme de tableau à double entrée. Chaque ligne correspond à une raie Raman donnée, chaque colonne à un type déterminé d'orientation du cristal. Les symboles E_p, E_m, E_g correspondent à des vecteurs excitateurs respectivement parallèles aux axes *p-m-g*. Les intensités des composantes sont représentées par les abréviations : F *forte*, *m* moyenne, *f* faible, *o* inobservable (nulle ou sous-exposée). Pour les raies 393 et 1147 cm^{-1}, d'intensité faible, les résultats sont très incomplets.

Dans la dernière colonne, on a ajouté les facteurs de dépolarisation des raies du naphtalène liquide pour faciliter la comparaison des résultats.

Naphtalène-cristal : Facteurs de dépolarisation des raies Raman — *Liquide*

Fréquence de la raie Raman	E_p			E_m			E_g			$\rho = \frac{i}{I}$
	$\frac{I_p}{I_m}$	$\frac{I_m}{I_g}$	$\frac{I_g}{I_p}$	$\frac{I_p}{I_m}$	$\frac{I_m}{I_g}$	$\frac{I_g}{I_p}$	$\frac{I_p}{I_m}$	$\frac{I_m}{I_g}$	$\frac{I_g}{I_p}$	
393 cm^{-1}		$\frac{f}{F}$			$\frac{f}{F}$		$\frac{F}{f}$		$\frac{f}{F}$	
508	$\frac{o}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{o}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{o}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{f}$	0,47 (515 cm^{-1})
763	$\frac{f}{o}$	$\frac{f}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{m}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{m}{f}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{o}$	0,23
1024	$\frac{f}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{o}{m}$	$\frac{m}{f}$	$\frac{f}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{o}$	0,28 (1028 cm^{-1})
1147		$\frac{f}{F}$			$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{f}{F}$	
1382	$\frac{o}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{o}$	0,28
1463	$\frac{o}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{o}{o}$	$\frac{o}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{o}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{o}$	0,39 (1460 cm^{-1})
1577	$\frac{m}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{f}{F}$	$\frac{F}{f}$	$\frac{f}{m}$	$\frac{o}{f}$	$\frac{f}{f}$	$\frac{f}{o}$	0,85
Date des clichés (1940)	17/2 26/8	17/7 26/7	21/2	6/2	29/5	25/2 22/4 18/8	10/2 14/2 6/8	8/6	11/4	

Le tableau précédent donne, pour chaque raie et pour chaque direction de la vibration excitatrice, les trois rapports $\frac{I_p}{I_m}$ $\frac{I_m}{I_g}$ et $\frac{I_g}{I_p}$

Si les conditions d'excitation de tous les clichés étaient les mêmes (durée de pose, intensité de la lumière excitatrice profondeur éclairée du cristal, développement de la plaque etc...) on pourrait en déduire le triple rapport :

$$I_p : I_m : I_g$$

et confronter ses valeurs pour les trois excitations.

Mais par chaque raie les trois rapports ont été évalués sur des clichés différents correspondant à des conditions de poses variables.

L'uniformité des clichés n'est donc pas réalisée. Cependant, on peut tenter de normaliser les rapports et d'établir pour chaque raie la matrice d'intensité qui la caractérise. Quelques exemples de telles matrices sont établis ci-après. L'examen de ces matrices caractéristiques est instructif. On voit que chacune des raies se comporte d'une manière particulière. Les raies qui, dans le liquide, ont des valeurs de ρ voisines se différencient nettement ici :

Pour les raies 763 et 1024 cm^{-1} les termes carrés (dans la diagonale principale) sont les plus importants : la composante principale de la vibration réémise est toujours parallèle à la vibration excitatrice. Pour d'autres raies comme par exemple 1147 cm^{-1} les termes les plus importants sont au contraire des termes rectangles (en dehors de la diagonale principale). La composante principale de la vibration réémise est ici toujours normale à la vibration excitatrice. Les autres raies ont un comportement plus complexe. L'étude de la polarisation des raies Raman d'un cristal constitue donc un moyen d'analyse détaillé qui permettra de remonter à la forme d'oscillation quand on connaîtra la clef de l'interprétation.

Naphtalène-Cristal. Matrices caractéristiques des raies Raman.

508	I_p	I_m	I_g
E_p	o	o	1
E_m	o	f	F
E_g	o	f	F

763	I_p	I_m	I_g
E_p	m	f	o
E_m	f	F	m
E_g	o	f	F

1024	I_p	I_m	I_g
E_p	m	o	f
E_m	o	m	f
E_g	o	f	F

1382	I_p	I_m	I_g
E_p	o	F	1
E_m	o	F	f
E_g	o	f	F

1463	I_p	I_m	I_g
E_p	o	o	1
E_m	o	o	f
E_g	o	f	F

1577	I_p	I_m	I_g
E_p	m	F	1
E_m	m	F	f
E_g	o	f	f

1147	I_p	I_m	I_g
E_p	o	1	F
E_m	f	f	F
E_g	m	F	f

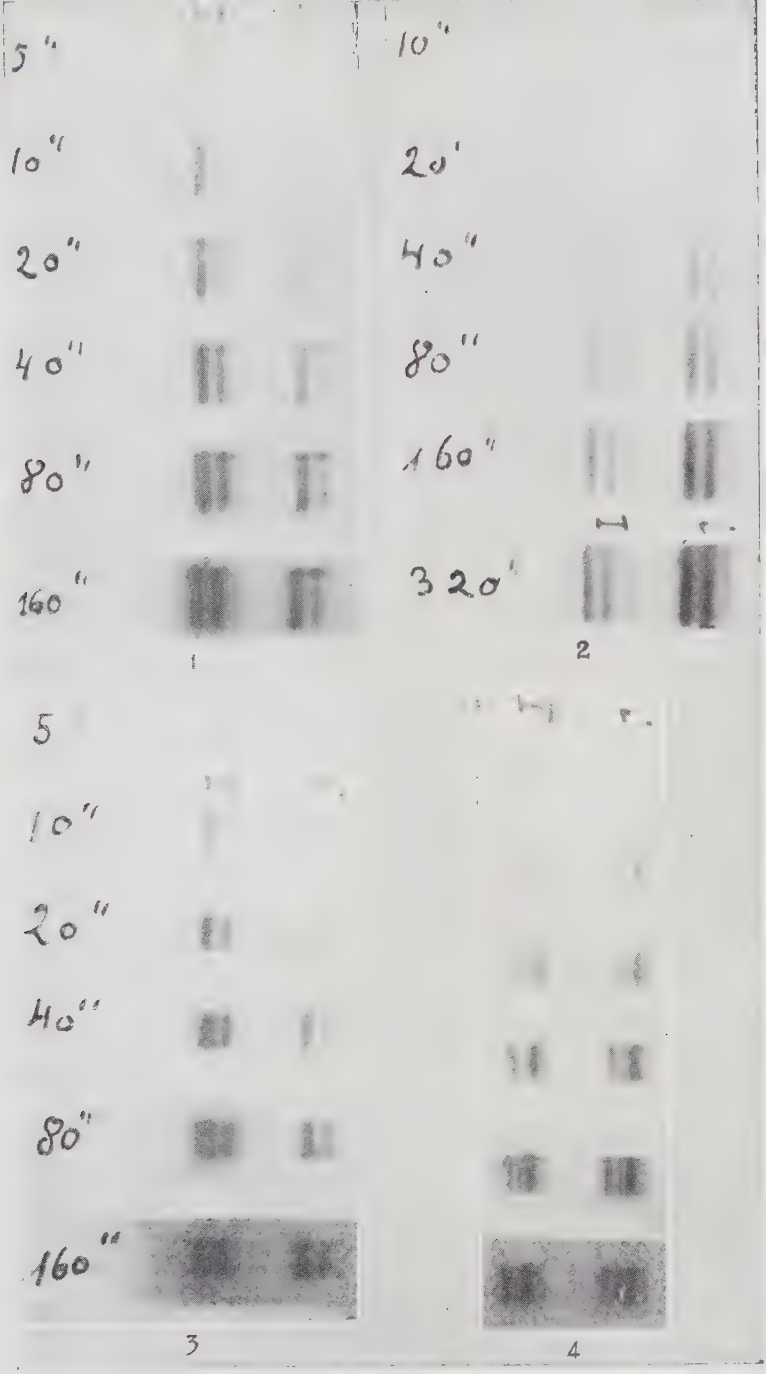


PLANCHE II.

Quatre exemples de photogrammes de la polarisation de fluorescence d'un cristal de naphtalène contenant de l'anthracène (2e espèce). Les quatre images sur le même plan horizontal correspondent à une pose simultanée et représentant de gauche à droite : *Iz* excité par *Ez*, *Iz* excité par *Ey*, *Ix* excité par *Ez*, *Ix* excité par *Ey*. Les quatre clichés correspondent aux orientations suivantes du cristal :

1. $x : y : z = g : p : m$
2. $x : y : z = m : g : p$.
3. $x : y : z = p : g : m$
4. $x : y : z = g : m : p$

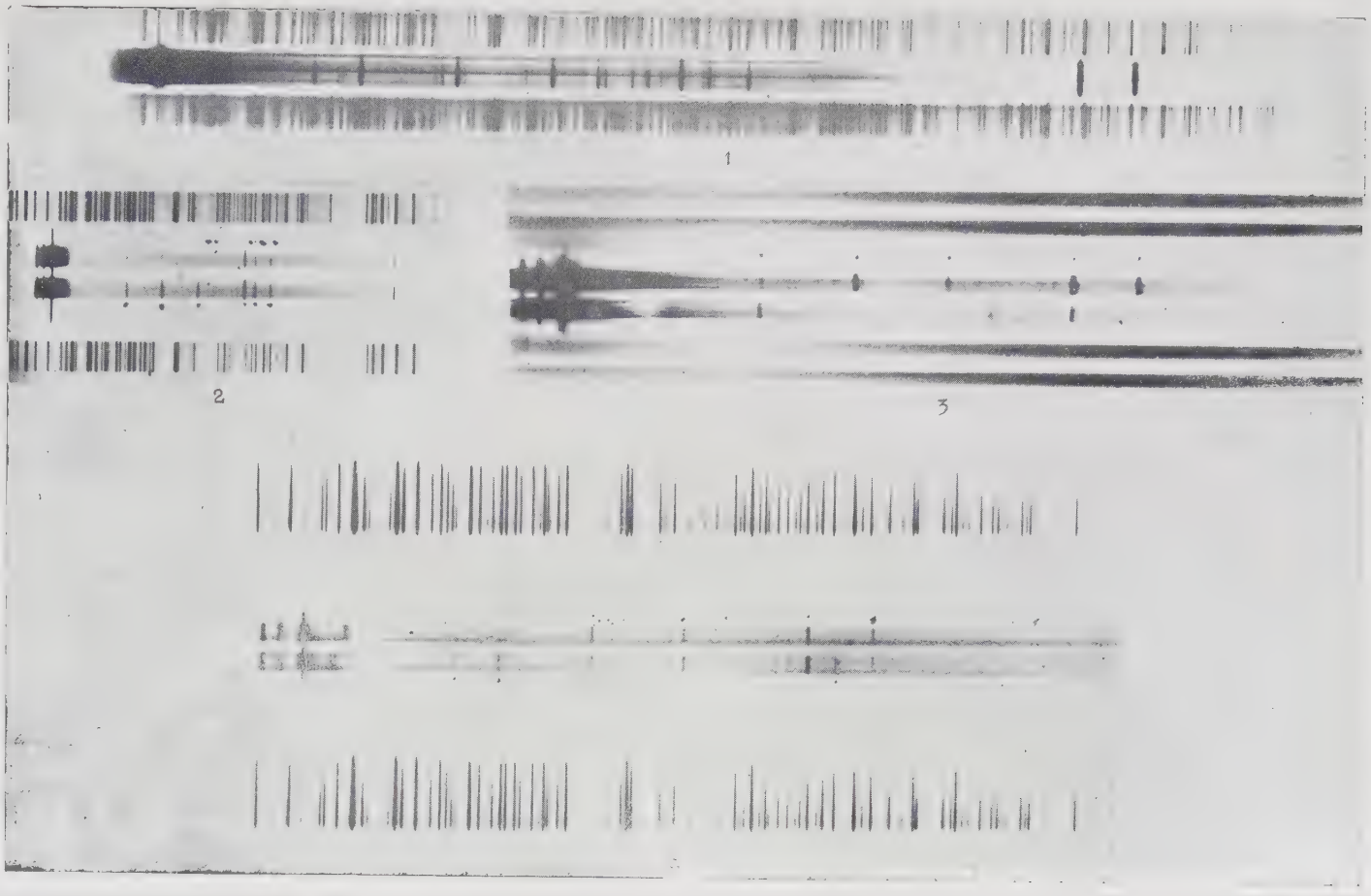


PLANCHE III. Spectres Raman du naphtalène cristal.

1. Spectre d'un cristal de 1re espèce, ayant été utilisé pour la mesure des fréquences.
2. Polarisation du spectre Raman du naphtalène fondu : image *i* en haut, image I en bas.
3 et 4. Polarisation du spectre Raman du naphtalène cristal : image $i = Ix$- en bas, $I = Iz$ en haut.
3. Cristal de 2e espèce. Cliché 29-5-40. Excitation $Ez = Em$. Orientation du cristal : x- : y : $z = g$: p : m. Mesure de $\rho = \frac{i}{I} = \frac{Ig}{Im}$.
4. Cristal de 1re espèce. L'axe binaire et la vibration incidente sont parallèles à *oz*. La face *c*(001) est normale à *ox*-. On observe suivant *oy*.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Application des rayons X à l'étude des composés organiques.

Vu,
Le Rapporteur :
A. KASTLER

Vu,
Le Doyen :
J. MERCIER

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 7 octobre 1940
Le Recteur de l'Académie,
G. BOUSSAGOL.

Imprimerie BIÈRE, 18, rue du Peugue, Bordeaux (France). — 1940